

一种制备双酚 A 的方法

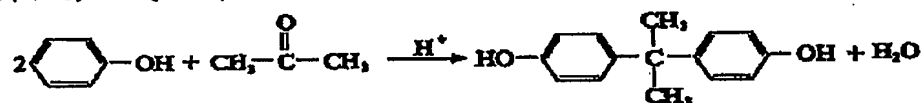
技术领域

本发明涉及一种制备双酚 A 的方法，具体为由苯酚和丙酮经过连续脱水缩合反应制备双酚 A 的方法。

背景技术

双酚 A 的化学名称为 2, 2-二(4-羟基苯基)丙烷，是一种广泛应用的工业原料，可用于生产环氧树脂和聚碳酸酯等。

双酚 A 可由过量苯酚和丙酮在酸性催化剂作用下脱水缩合而成，其具体反应式如下：



该反应是放热反应。在绝热固定床反应器中，如果没有有效的移热手段，反应器内的温度有可能大幅度升高，而目前所用的缩合反应催化剂阳离子交换树脂在高温下容易失活，同时由于反应温度升高，反应过程的副反应增加。因此，对绝热固定床反应器要用大量冷却物流来控制反应温升。

如中国专利申请 CN1390819A 公开了一种制备双酚 A 的方法，其中脱水缩合反应在绝热固定床反应器中进行，反应器中装有两段催化剂床，其中在反应器的两段催化剂床层间的分界处接收作为循环物流的部分反应混合物并与反应器进料流混合，送至反应器上部，剩余部分的反应混合物从反应器中排出并转移至蒸馏体系中，将丙酮-水-苯酚馏分蒸馏出来，所得残余物为粗双酚 A，粗双酚 A 经过熔融分步结晶得到双酚 A 产品。该方法的缺点是循环物流的水没有脱除，反应物流中水的浓度较高，明显对反应不利。

CN1406218A 公开了一种生产双酚 A 的方法，该方法包括将苯酚和丙酮加料到多级反应器中，其中将至少两台填充有阳离子交换

树脂的绝热固定床反应器串联排列，在每台反应器的入口处提供换热器，从而控制每台反应器内的温度不超过 90℃。但该专利申请中仅仅指出在每台反应器的入口处提供换热器以控制反应温度，在说明书及其实施例中并未给出具体控制反应温度的方法。

目前应用最广泛的缩合反应催化剂是阳离子交换树脂，将反应所得到的反应物流脱除反应产生的水、未反应的丙酮和部分苯酚进行提浓，将经过提浓的反应物流送往结晶等后处理过程，最后得到双酚 A 产品，其中未反应的苯酚和丙酮经过回收，可循环回到反应系统。

祁喜旺、陈洪钊报道(石油化工 25(9) 1996 P620-624): 对于磺酸型酸性离子交换树脂，水是很强的催化剂减活物质，这一点可以解释为反应中产生的水会与催化剂骨架上的磺酸基团形成较为牢固的氢键网络，占据催化剂的活性中心，从而对催化剂的活性具有较强的抑制作用。因此反应物流中水的浓度越低，对反应越有利。此外，水是反应产物之一，若能除去反应过程中的水，可促使反应正向进行。

为此，人们对如何脱除反应过程中产生的水进行了一系列的研究：

CN1118155A、CN1077187A、CN1080914A 均提到在多段悬浮床反应塔中进行缩合反应，同时在反应器底部通入惰性气体，将反应产生的水通过气提脱除。然后反应物流不经过浓缩直接进行结晶，形成双酚 A、苯酚加合物晶体及母液，经固液分离后，使加合物晶体脱除苯酚得到双酚 A。这些方法的缺点在于其中应用的多段悬浮床反应器结构复杂，制造困难，同时其中还需要很多设备来处理并循环惰性气体。

US 5,087,767 公开了一种制备双酚 A 的方法，其中通过全蒸发方法从含有丙酮和苯酚的混合液中除去一部分在反应过程中产生

的水，所述全蒸发利用选择性透水膜如多孔玻璃、石英、氧化铝和陶瓷膜进行。根据该专利中描述的方法，在反应过程中产生的水可通过全蒸发操作在反应同时或与反应交替进行迅速分离除去，这样，丙酮和苯酚转化率高，双酚 A 收率也高。但其缺点是分离水的能力并不强。此外，该方法只适合间歇搅拌反应器，并不适合连续固定床反应器。

发明内容

本发明的目的在于提供一种制备双酚 A 的方法，采用本发明的方法，可以由所述工艺流程的脱轻浓缩区采出一股贫水馏分，并将该贫水馏分循环回到反应器中。这样一方面可利用循环的贫水馏分作为冷却物流控制反应温度，同时还可降低反应器中的水含量。

为了达到上述目的，本发明提供了一种制备双酚 A 的方法，该方法包括将苯酚和丙酮送入装有缩合反应催化剂的反应区中，反应后得到含双酚 A 的物流；将所得到的含双酚 A 的物流送入脱轻浓缩区中，获得主要含双酚 A 和苯酚的产品馏分；和将主要含双酚 A 和苯酚的产品馏分送入结晶纯化区分离得到双酚 A 产品；其中还从脱轻浓缩区获得主要含苯酚、双酚 A 和丙酮的贫水馏分，并将该贫水馏分作为循环物流降温后返回反应区。

按照本发明的方法，被循环的主要含苯酚、双酚 A 和丙酮的贫水馏分的水含量一般控制为不超过 2% 重量，该贫水馏分的冷却可以通过水冷进行，或其它物流换热冷却，或者两种方法结合进行。

按照本发明的方法，所述反应区为 1 台绝热固定床反应器或包括 2 台或 2 台以上串联排列的绝热固定床反应器。当所述反应区包括 2 台或 2 台以上串联排列的绝热固定床反应器时，由脱轻浓缩区采出的主要含苯酚、双酚 A 和丙酮的贫水馏分可以返回任一台反应器或按一定比例分配返回各反应器中，但优选只循环回到最后一台反应器中，因为该贫水馏分中双酚 A 的浓度较高，返回到其它

反应器有可能造成物流返混；同时在其它反应器的入口处提供换热器，以控制缩合反应温度，反应后的物流根据需要可以经过吸附柱脱除有害杂质。

按照本发明的方法，所述主要含苯酚、双酚 A 和丙酮的贫水馏分的循环流量与其循环进入的反应器的进料流量的重量比为 5:1-15:1，此时的进料流量均不包括循环流量。由于该循环的贫水馏分的主要作用是移出反应器中反应产生的热，如果循环量太小，不能有效移出反应热，造成反应器温升过高，影响催化剂的活性。所述主要含苯酚、双酚 A 和丙酮的贫水馏分优选作为液相采出。

按照本发明的方法，当所述反应区包括 2 台或 2 台以上串联排列的绝热固定床反应器时，苯酚一次加入到第一台反应器中，丙酮一次加入到第一台反应器中或按一定比例分配到各反应器中；优选将丙酮按一定比例分配到各反应器中，这样可以提高各反应器内苯酚的相对浓度，同时又使总的苯酚与总丙酮比降到尽可能低的程度。

现有技术中的用于丙酮与苯酚缩合的且不溶于反应混合物的固体催化剂均可用于本发明。对于本发明的连续方法来说，优选使用阳离子交换树脂作为缩合反应催化剂，其可以为未改性的阳离子交换树脂，如磺化苯乙烯-二乙烯苯共聚物、交联磺化苯乙烯聚合物等，也可以为改性的阳离子交换树脂，如巯基改性的阳离子交换树脂。按照本发明的方法，还可使用助催化剂提高反应速率、抑制副产物的生成以及提高反应选择性，所述助催化剂如烷基硫醇-甲基硫醇、乙基硫醇以及硫代乙醇酸等。

按照本发明的方法，所述反应区的缩合反应温度为 45-160℃，优选为 50-130℃，更优选为 60-100℃。按照本发明的方法，若反应温度低于 45℃，则反应速度太慢，且要求催化剂的装填量大；若反应温度高于 160℃，则催化剂容易失活，反应副产物增加，致

使双酚 A 的选择性降低。

按照本发明的方法，所述反应区的压力为常压或正压，一般为常压至 6 kg/cm^2 (表压，指以大气压为基准量得的压力)。

按照本发明的方法，所述反应区中苯酚与丙酮的摩尔比一般为 3:1-30:1，优选为 5:1-15:1，这是因为如果该摩尔比高于 30:1，则反应速度太慢，而如果该摩尔比低于 3:1，则会产生更多副产物，使双酚 A 的选择性降低。

按照本发明的方法，所述脱轻浓缩区可以是带侧线采出的精馏塔、闪蒸罐与精馏塔的组合或者其它的具有脱轻脱水功能的设备。

按照本发明方法的第一种实施方案，所述脱轻浓缩区可以作为一个精馏塔。其中由该精馏塔的侧线采出一定量的主要含苯酚、双酚 A 和丙酮的贫水馏分，该贫水馏分在降温后与原料混合返回反应区；由该精馏塔的塔底采出主要含双酚 A 和苯酚的产品馏分，将该产品馏分送入结晶纯化区，进一步分离得到双酚 A 产品，而由该精馏塔的塔顶采出主要含水、丙酮和苯酚的馏分，可以对该馏分进一步进行分离，回收丙酮和苯酚，并将回收的丙酮和苯酚循环返回反应区。

按照上述实施方案，所述精馏塔可以为负压塔或常压塔，其操作压力为 50-800mmHg (绝压，指以绝对真空为基准量得的压力)。

按照上述实施方案，所述精馏塔的理论塔板数一般为 4-20 块，当该理论塔板数低于 4 时，很难将轻组分脱除，尽管从理论上讲，该理论塔板数越大，分离效果越好，但理论板数过大，其设备费用会明显增加。因此，综合考虑，该精馏塔的理论板数一般控制为 4-20 块。

按照上述实施方案，所述精馏塔可以为板式塔或填料塔，其进料位置和侧线采出位置的确定应使经侧线采出的主要含苯酚、双酚 A 和丙酮的贫水馏分中的水含量不超过 2% 重量。

按照上述实施方案，当所述精馏塔为板式塔时，所述进料口可以设在总理论板数的 $0-3/5$ 处(从塔顶计)，侧线采出口可以设在提馏段的 $1/5-4/5$ 处(从进料位置计)，这样，部分苯酚、大部分丙酮和水可以从塔顶排出，而提浓后的主要含双酚 A 和苯酚的物流从塔底排出，同时侧线采出含水量很低的贫水馏分。

按照上述实施方案，当所述精馏塔为填料塔时，进料口下方至少装有 2 段填料，进料口上方装有 $0-1$ 段填料，侧线采出口设在靠近进料口的第 1 段填料与第 2 段填料之间。若进料口上方装有填料，则所述填料相当于 1-6 块理论塔板。靠近进料口下方的第 1 段填料相当于 2-6 块理论塔板，靠近进料口下方的除第 1 段填料以外的其它填料总和相当于 2-8 块理论塔板。这样，部分苯酚、大部分丙酮和水可以从塔顶排出，而提浓后的主要含双酚 A 和苯酚的物流从塔底排出，同时侧线采出含水量很低的贫水馏分。此时，所应用的填料可以为通用的散装填料或规整填料。

按照上述实施方案，为了进一步提浓塔底物流，所述精馏塔在塔体下部设有换热器，该换热器通过管线与塔体下部及塔底出料管线相连，形成塔底再沸系统，从而可以在提浓塔底物流的同时，使侧线馏分中的水分进一步降低；所述精馏塔还可在塔体上部设有换热器，该换热器通过管线与塔顶出料管线及塔体上部相连，形成塔顶回流系统，从而利于塔内物流的有效分离。

所述精馏塔的塔顶馏分主要含有丙酮、苯酚和水，现有技术的分离苯酚、丙酮和水的方法均可用于本发明，如可用 US3,049,569、CN1390187A、CN1300729A、CN1118155A 等公开的方法分离丙酮、苯酚和水，所分离出的丙酮和苯酚可循环回到反应区。

所述精馏塔的塔底馏分主要含有苯酚和双酚 A，按照本发明的方法，将主要含双酚 A 和苯酚的产品馏分送入结晶纯化区进一步结晶分离，以得到最终产品双酚 A。其中，所述结晶纯化区可以只

应用一次结晶；现有技术的分离苯酚和双酚 A 的方法也可用于本发明，如可用 US3,049,569、CN1390187A、CN1300729A、CN1118155A 等公开的方法分离苯酚和双酚 A，分离出来的苯酚可循环回到反应区，而双酚 A 产品则可用于生产环氧树脂和聚碳酸酯等工业过程。

按照本发明的方法的另一种实施方案，所述脱轻浓缩区可以由一个闪蒸罐和一个精馏塔组成。此时，将来自反应区的含双酚 A 的物流送入闪蒸罐，由闪蒸罐底部采出主要含苯酚、双酚 A 和丙酮的贫水馏分，该贫水馏分一部分循环回到反应区，另一部分则送入精馏塔，在精馏塔的塔顶采出主要为苯酚、少量丙酮和水的馏分，该馏分可经进一步分离处理分别回收苯酚和丙酮，而在精馏塔的塔底采出主要含双酚 A 和苯酚的产品馏分，将该产品馏分送入结晶纯化区，进一步分离得到双酚 A 产品，而由闪蒸罐顶部采出主要含水、丙酮和苯酚的馏分，亦可以对该馏分进行分离，回收丙酮和苯酚，并将回收的丙酮和苯酚循环返回反应区。

按照上述另一种实施方案，所述脱轻浓缩区中闪蒸罐的操作压力为 50-800 mmHg(绝压)，该闪蒸罐中可设置相当于 0~2 块理论板的塔内件，如填料和塔板等，所述填料亦可为通用的散装填料或规整填料，所用的闪蒸罐也可以带有塔板、丝网等利于气液分离的内构件，该闪蒸罐也可以用其它具有闪蒸功能的设备代替。

按照上述另一种实施方案，来自反应区的反应物流经加热后进入脱轻浓缩区的闪蒸罐中，在闪蒸罐的压力确定后，进入闪蒸罐的物流温度的高低影响闪蒸罐底部采出馏分中的水含量。因此，闪蒸罐的进料温度的确定应使闪蒸罐底部采出的馏分的水含量不超过 2%重量。

按照上述另一种实施方案，将从闪蒸罐底部采出的主要含有苯酚、双酚 A 和丙酮的贫水馏分的一部分送入精馏塔中，对于该精

馏塔，其操作压力和理论板数应保证其塔底采出的产品馏分中双酚 A 的浓度为 20~40%重量，从而利于后续的结晶分离操作。

按照上述另一种实施方案，对于由闪蒸罐顶部采出的主要含有丙酮、苯酚和水的馏分，可应用现有技术的分离苯酚、丙酮和水的方法对其进行进一步分离处理，如 US3,049,569、CN1390187A、CN1300729A、CN1118155A 等公开的分离丙酮、苯酚和水的方法均可应用，此时分离出的丙酮和苯酚可循环回到反应区。

按照本发明的方法，将主要含双酚 A 和苯酚的产品馏分送入结晶纯化区进一步结晶分离，以得到最终产品双酚 A。其中，所述结晶纯化区可以只应用一次结晶，亦可以应用现有技术的分离苯酚和双酚 A 的结晶方法，如 US3,049,569、CN1390187A、CN1300729A、CN1118155A 等公开的方法均可应用，此时分离出来的苯酚可循环回到反应区，而双酚 A 产品则可用于生产环氧树脂和聚碳酸酯等工业过程。

本发明的方法将脱轻浓缩区与固定床反应器结合连续制备双酚 A，可以保证催化剂的活性，提高丙酮的转化率和反应的选择性。根据本发明，对于现有技术的利用固定床反应器连续制备双酚 A 的工艺，可在不增加设备的情况下，利用同一精馏塔脱除水和轻组分，浓缩反应产物，同时侧线采出含水量很低的贫水馏分循环回到反应器，操作简单，能耗较低。另外，还可根据本发明对现有固定床反应器连续制备双酚 A 的工艺进行改造，例如在原有的精馏塔前加一个闪蒸罐，从闪蒸罐中采出含水量很低的贫水馏分循环回到反应器，并利用原精馏塔进一步浓缩反应产物。

附图说明

图 1 为本发明的制备双酚 A 的方法的工艺流程示意图；

图 2 为本发明的制备双酚 A 的方法的第一种实施方案的工艺流程示意图；

图3为本发明的制备双酚A的方法的另一种实施方案的工艺流程示意图。

具体实施方式

下面参考附图通过实施例进一步描述本发明，但本发明不局限于这些实施例。

本发明提供了一种制备双酚A的方法(参见附图1)，该方法包括将苯酚和丙酮与循环物流混合得到的反应物流1送入装有缩合反应催化剂的反应区中，反应后得到含双酚A的物流2；将该物流2送入脱轻浓缩区中，将所得到的主要含苯酚、双酚A和丙酮的贫水馏分3降温后作为循环物流送回反应区；还得到含水、未反应的丙酮及部分未反应的苯酚的馏分4，该馏分4去回收过程，另外还得到主要含双酚A和苯酚的产品馏分5，所述产品馏分5在结晶纯化区中经进一步分离出溶剂、杂质等得到最终的双酚A产品。

本发明所述反应区为1台固定床型绝热反应器或者2台以上串联排列的固定床型绝热反应器，脱轻浓缩区可以是带侧线采出的精馏塔、闪蒸罐与精馏塔相结合或者其它的具有脱轻脱水功能的设备及过程(参见附图2~3)。当所述反应区为2台以上串联排列的固定床型绝热反应器时，经过脱水的循环物流3(参见附图1)可以送往任意一级反应器或以不同比例送往各级反应器，且在各反应器的入口处提供热交换器(未示出)，以控制缩合反应温度，反应后的物流根据需要可以经过吸附柱脱除有害杂质。

按照本发明的第一种实施方案，所述反应区包括2台串联排列的绝热固定床反应器，所述脱轻浓缩区为一个精馏塔T(参见附图2)，此时由精馏塔T侧线采出的主要含苯酚、双酚A和丙酮的贫水馏分3循环至最后一台反应器即反应器R2中，其中每台反应器的入口处均提供换热器(未画出)来控制反应温度。

按照本发明的另一种实施方案，所述反应区包括2台串联排列

的绝热固定床反应器，所述脱轻浓缩区包括一个闪蒸罐 V 和一个精馏塔 T (参见附图 3)，此时由闪蒸罐 V 的底部采出的主要含苯酚、双酚 A 和丙酮的贫水馏分 3 的一部分循环至最后一台反应器即反应器 R2 中，其中每台反应器的入口处均提供换热器(未画出)来控制反应温度，而所述贫水馏分 3 的另一部分则送入精馏塔 T 中进一步进行提浓处理。

实施例

下述实施例中所应用的催化剂均为 Purolite CT-124 阳离子交换树脂(Purolite International Ltd.生产)。

丙酮的转化率与选择性分别计算如下：

丙酮的转化率=(进料丙酮摩尔流量-出料丙酮摩尔流量)/进料丙酮摩尔流量*100%。

反应的选择性=(出料双酚 A 摩尔流量-进料双酚 A 摩尔流量)/进料丙酮摩尔流量*100%。

实施例 1

采用图 2 所示的工艺流程，将苯酚和丙酮送入装有缩合反应催化剂的反应器 R1 中，将反应后得到的物流 1a 冷却后与来自精馏塔 T 的循环物流及新鲜丙酮混合后得到反应混合物流 3a，将反应混合物流 3a 送入反应器 R2 中，将反应后得到的物流 2 送入精馏塔 T 中，将所得的主要含苯酚、双酚 A 和丙酮的贫水馏分 3 侧线液相采出并经换热器 E1 降温后作为循环物流送至反应器 R2 中，塔顶馏分经换热器 E2 冷却后回流并得到含水、未反应的丙酮及部分未反应的苯酚的馏分 4，塔底利用换热器 E3 形成再沸系统，在塔底获得主要含双酚 A 和苯酚的产品馏分 5，该产品馏分 5 送入结晶纯化区经进一步处理得到双酚 A 产品。

两台反应器均为固定床反应器，其结构尺寸和所用催化剂一致，内径为 200mm，催化剂的装填高度为 400mm。

精馏塔塔内径为 200mm，内装 3 段 θ 网环填料，进料口上方装有一段高度为 2m 的填料，该段填料相当于 4 块理论板，进料口下方的第一段填料的高度为 1m，相当于 2 块理论板，进料口下方的第二段填料的高度为 2m，相当于 4 块理论板。

反应器 R1、R2 及精馏塔 T 的操作条件如下：

R1、R2 进料温度为 65°C ，操作压力为 $6\text{kg}/\text{cm}^2$ (表压)。苯酚进料流量为 $3.7\text{kg}/\text{hr}$ ，全部加入第一台反应器 R1 中，第一台反应器 R1 的丙酮进料流量为 $0.15\text{kg}/\text{hr}$ ，第二台反应器 R2 的丙酮进料流量 $0.15\text{kg}/\text{hr}$ ，第一台反应器出料冷却到 65°C ，精馏塔操作压力为 100mmHg (绝压)，侧线采出流量为 $40\text{kg}/\text{hr}$ ，控制 R2 的反应温升在 6°C 以内。

反应器 R1、R2 和精馏塔 T 的各股物流的组成(以重量百分比计)见表 1。

表 1

物流	苯酚 (wt%)	水 (wt%)	丙酮 (wt%)	BPA (wt%)	2,4-BPA (wt%)	其它 (wt%)
R1 入口物流 1	96.1	0	3.9	0	0	0
R1 出口物流 1a	85.18	1.00	0.7	12.4	0.30	0.42
R2 入口物流 3a	75.25	0.20	0.40	22.60	0.50	1.05
R2 出口物料 2	73.87	0.30	0.03	24.10	0.60	1.10
T 塔顶物流 4	44.70	54.40	0.90	0	0	0
T 侧线物流 3	73.98	0.09	0.03	24.2	0.6	1.10
T 塔底物流 5	68.09	0	0	29.89	0.71	1.23

第一反应器 R1 中丙酮转化率为 83.5%，反应选择性为 92%，第二反应器 R2 中丙酮转化率为 86%，反应选择性为 95.5%。

对比例 1

操作及条件同实施例 1，只是反应器 R2 出口物流 2 的一部分不经过脱水，直接冷却循环到反应器 R2 中，循环量为 40kg/hr，将物流 2 的另一部分送入精馏塔，精馏塔无侧线采出，各股物流的组成(以重量百分比计)见表 2。

表 2

物流	苯酚 (wt%)	水 (wt%)	丙酮 (wt%)	BPA (wt%)	2,4-BPA (wt%)	其它 (wt%)
R1 入口物流 1	84.30	1.09	0.39	13.46	0.32	0.44
R1 出口物流 1a	83.18	1.19	0.05	14.76	0.35	0.47
R2 入口物流 3a	73.92	2.20	0.40	21.98	0.50	1.00
R2 出口物料 2	73.05	2.30	0.07	22.95	0.58	1.05
T 塔顶物流 4	44.20	54.40	1.60	0	0	0
T 塔底物流 5	68.45	0	0	29.70	0.72	1.25

第一反应器 R1 中丙酮转化率为 83.5%，反应选择性为 92%，第二反应器 R2 中丙酮转化率为 81%，反应选择性为 90%。

通过比较可知，经过脱水后，进入反应器 R2 的反应物流中水的浓度由 2.20%降低到 0.20%，明显提高了反应选择性和丙酮转化率。

实施例 2

采用一台固定床反应器，即丙酮、苯酚与来自精馏塔的侧线循环物流混合形成反应混合物 3a 直接进入反应器 R2 中，除上述不同外，其它操作同实施例 1。

精馏塔进料口上方没有填料，进料口下方第一段填料高度 2m，相当于 4 块理论板，进料口下方第二段填料高度 1m，相当于 2 块理论板。

反应器 R2 及精馏塔 T 的操作条件如下：

反应器 R2 的苯酚进料流量为 3.7kg/hr, 丙酮进料流量为 0.3kg/hr, 进料温度为 75℃, 压力为 4kg/cm²(表压), 精馏塔 T 的操作压力为 130mmHg(绝压), 该塔没有回流, 侧线采出位置在两段填料之间, 侧线采出用于循环的流量为 24kg/hr, 控制反应温升在 10℃之内。

反应器 R2 和精馏塔 T 的各股物流组成(以重量百分比计)见表 3

表 3

物流	苯酚 (wt%)	水 (wt%)	丙酮 (wt%)	BPA (wt%)	2,4-BPA (wt%)	其它 (wt%)
R2 入口物流 3a	76.90	0.97	0.56	20.85	0.30	0.42
R2 出口物流 2	72.20	1.11	0.09	24.25	0.56	0.99
T 塔顶物流 4	62.56	37.14	0.30	0	0	0
T 侧线物流 3	74.04	0.089	0.08	24.30	0.54	0.95
T 塔底物流 5	67.50	0	0	30.58	0.70	1.22

反应器 R2 中丙酮转化率为 87%, 反应选择性为 94%。

对比例 2

与实施例 2 基本相同, 只是反应器 R2 的循环物流不经脱水直接冷却循环到反应器中, 循环量为 24kg/hr, 精馏塔无侧线采出, 反应器的出料去脱水, 各股物流的组成(以重量百分比计)见表 4

表 4

物流	苯酚 (wt%)	水 (wt%)	丙酮 (wt%)	BPA (wt%)	2,4-BPA (wt%)	其它 (wt%)
R2 入口物流 3a	76.03	2.15	0.57	20.55	0.29	0.41
R2 出口物流 2	74.27	2.29	0.11	21.81	0.55	0.97
T 塔顶物流 4	43.68	53.80	2.52	0	0	0
T 塔底物流 5	68.45	0	0	29.59	0.71	1.25

反应器 R2 中的丙酮转化率为 85%，反应选择性为 91%

通过比较可知，经过脱水后，进入反应器 R2 的反应物流中水的浓度由 2.15%降低到 0.97%，从而明显提高了反应的选择性和丙酮的转化率。

实施例 3

与实施例 2 基本相同，只是所用精馏塔 T 为三段填料塔，进料口上方装一段填料，高度为 3m，相当于 6 块理论板，进料口下方的第一段填料的高度为 3m，相当于 6 块理论板，进料口下方的第二段填料的高度为 4m，相当于 8 块理论板。

反应器 R2 及精馏塔 T 的操作条件如下：

苯酚进料流量为 6kg/hr，丙酮进料流量为 0.3kg/hr，进料温度为 70℃，压力为 5kg/cm²(表压)，塔操作压力为 760mmHg(绝压)，侧线采出用于循环的流量为 90kg/hr，控制反应温升在 4℃之内。

反应器 R2 和精馏塔 T 的各股物流组成(以重量百分比计)见表 5

表 5

物流	苯酚 (wt%)	水 (wt%)	丙酮 (wt%)	BPA (wt%)	2,4-BPA (wt%)	其它 (wt%)
R2 入口物流 3a	76.90	0.60	0.36	20.85	0.25	0.40
R2 出口物流 2	72.20	0.80	0.06	24.00	0.37	0.85
T 塔顶物流 4	87.56	12.15	0.29	0	0	0
T 侧线物流 3	74.49	0.069	0.07	24.10	0.39	0.86
T 塔底物流 5	68.23	0	0	30.00	0.65	1.12

反应器 R2 中丙酮转化率为 87%，反应选择性为 96.5%。

实施例 4

与实施例 2 基本相同，只是所用精馏塔 T 为筛板塔，塔内径为 200mm，塔板数为 25 块，塔板效率为 30%。

反应器 R2 及精馏塔 T 的操作条件如下：

苯酚、丙酮的进料流量与实施例 2 相同，进料温度为 70℃，压

力为 5kg/cm^2 (表压), 精馏塔 T 的操作压力为 60mmHg (绝压), 在塔的第 6 块板处进料, 在第 13 块板处侧线采出, 用于循环的流量为 40kg/hr , 控制反应温升在 6°C 之内。

反应器 R2 和精馏塔 T 的各股物流组成(以重量百分比计)见表 6。

表 6

物流	苯酚 (wt%)	水 (wt%)	丙酮 (wt%)	BPA (wt%)	2,4-BPA (wt%)	其它 (wt%)
R2 入口物流 3a	75.19	0.80	0.46	22.85	0.29	0.41
R2 出口物流 2	72.98	1.09	0.08	24.35	0.53	0.97
T 塔顶物流 4	62.18	37.54	0.28	0	0	0
T 侧线物流 3	73.96	0.078	0.07	24.37	0.54	0.98
T 塔底物流 5	67.83	0	0	30.28	0.68	1.21

丙酮转化率为 87.5% , 反应选择性为 95% 。

实施例 5

采用图 3 所示的工艺流程, 将苯酚和丙酮送入装有缩合催化剂的反应器 R1 中, 将反应后得到物流 1a 经冷却并与来自闪蒸罐的循环物流以及新鲜丙酮混合后得到反应混合物流 3a, 将该反应混合物流 3a 送入缩合反应器 R2 中, 将反应后得到的物流 2 送入闪蒸罐 V 中, 在闪蒸罐顶部得到的馏分 7 去回收, 在闪蒸罐底部得到的物流的一部分作为贫水馏分 3 循环回到反应器 R2, 另一部分则作为精馏塔 T 的进料 6, 由该精馏塔 T 得到的塔顶馏分 4 去回收, 而由该精馏塔 T 得到主要含双酚 A 和苯酚的产品馏分 5, 该产品馏分 5 送入结晶纯化区, 经进一步处理获得双酚 A 产品。

反应器结构尺寸同实施例 1, 闪蒸罐内径 300mm , 高 600mm , 精馏塔的塔内径为 200mm , 内装 2 段 θ 网环填料, 从塔顶计第一段填料的高度为 2m , 相当于 4 块理论板, 第二段填料的高度为 2m , 相当于 4 块理论板, 进料口在第一段填料上方。

反应器 R1、R2 及精馏塔 T 的操作条件如下:

R1、R2 进料温度为 73℃, 操作压力为 4kg/cm² (表压); 苯酚进料量为 4.5kg/hr, 全部加入第一台反应器 R1 中; 第一台反应器 R1 的丙酮进料量为 0.21kg/hr, 第二台反应器 R2 的丙酮进料流量 0.09kg/hr; 闪蒸罐的操作压力为 50mmHg(绝压), 循环流量为 40kg/hr(物流 3), 精馏塔 T 的压力为 50 mmHg(绝压)。

反应器 R1、R2 和精馏塔 T 的各股物流的组成(以重量百分比计)见表 7。

表 7

物流	苯酚 (wt%)	水 (wt%)	丙酮 (wt%)	BPA (wt%)	2,4-BPA (wt%)	其它 (wt%)
R1 入口物流 1	93.75	0	6.25	0	0	0
R1 出口物流 1a	81.68	1.32	0.60	15.40	0.42	0.58
R2 入口物流 3a	74.35	0.88	0.49	22.96	0.44	0.88
R2 出口物料 2	73.60	0.96	0.26	23.84	0.45	0.89
V 循环物流 3	73.63	0.83	0.25	23.94	0.45	0.90
T 进料物流 6	73.63	0.83	0.25	23.94	0.45	0.90
V 顶部物流 7	67.67	28.83	3.41	0	0	0
T 塔顶物流 4	94.57	4.12	1.23	0	0	0
T 塔底物流 5	68.33	0	0	30.00	0.56	1.11

第一反应器 R1 中丙酮转化率为 83.5%, 反应选择性为 92%, 第二反应器 R2 中丙酮转化率为 88%, 反应选择性为 96%。该实施例表明闪蒸罐与精馏塔组合能够达到与精馏塔侧线采出基本一致的效果。

结晶实施例

对于实施例 1-5 及对比例 1-2 得到的主要含双酚 A 和苯酚的产品馏分, 经一次结晶得到双酚 A 与苯酚的加合物结晶, 对晶浆进行过滤分离, 对滤饼用纯净苯酚洗涤, 然后脱除残余苯酚, 得到双

酚 A 产品，其中结晶温度为 45℃，洗涤苯酚的重量为 0.5 倍的滤饼重量，所得到的产品组成见表 8。

表 8

实施例	BPA (%重量)	苯酚 (ppm)	色相 APHA	2,4-BPA (ppm)	灰份 (ppm)	铁 (ppm)
实施例 1	99.91	20	15	190	14	<0.1
对比例 1	99.90	20	18	190	14	<0.1
实施例 2	99.92	18	12	185	13	<0.1
对比例 2	99.90	20	20	190	14	<0.1
实施例 3	99.93	10	5	150	5	<0.1
实施例 4	99.93	12	10	170	10	<0.1
实施例 5	99.93	15	10	150	10	<0.1

由表 8 所示数据可以看出，利用本发明的方法所得到的主要含有双酚 A 和苯酚的产品馏分经一次结晶即可获得完全符合要求的双酚 A 产品。

权 利 要 求

1. 一种制备双酚 A 的方法，包括如下步骤：

将苯酚和丙酮送入装有缩合反应催化剂的反应区中，反应后得到含双酚 A 的物流；

将所得到的含双酚 A 的物流送入脱轻浓缩区中，获得主要含双酚 A 和苯酚的产品馏分；和

将主要含双酚 A 和苯酚的产品馏分送入结晶纯化区分离得到双酚 A 产品；

其特征在于还从脱轻浓缩区获得主要含苯酚、双酚 A 和丙酮的贫水馏分，并将该贫水馏分作为循环物流降温后返回反应区。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于将所述循环回到反应区的主要含苯酚、双酚 A 和丙酮的贫水馏分的水含量控制为不超过 2% 重量。

3. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述反应区为绝热固定床反应器，其包括 1 台固定床反应器或 2 台或 2 台以上串联排列的固定床反应器。

4. 如权利要求 3 所述的方法，其特征在于当所述反应区包括 2 台或 2 台以上串联排列的绝热固定床反应器时，主要含苯酚、双酚 A 和丙酮的贫水馏分返回任一台反应器或按一定比例分配返回各反应器中。

5. 如权利要求 4 所述的方法，其特征在于当所述反应区包括 2 台或 2 台以上串联排列的绝热固定床反应器时，所述主要含苯酚、双酚 A 和丙酮的贫水馏分只循环回到最后一台反应器中。

6. 如权利要求 3-5 任一项所述的方法，其特征在于所述主要含苯酚、双酚 A 和丙酮的贫水馏分的循环流量与其循环进入的反应器的进料流量的重量比为 5:1-15:1。

7. 如权利要求 1-5 任一项所述的方法, 其特征在于所述脱轻浓缩区为一个精馏塔, 由该精馏塔的侧线采出主要含苯酚、双酚 A 和丙酮的贫水馏分, 由塔底采出主要含双酚 A 和苯酚的产品馏分。
8. 如权利要求 7 所述的方法, 其特征在于所述精馏塔的操作压力为 50-800mmHg(绝压)。
9. 如权利要求 1-5 任一项所述的方法, 其特征在于所述脱轻浓缩区由一个闪蒸罐和一个精馏塔组成, 将来自反应区的含双酚 A 的物流送入闪蒸罐, 由闪蒸罐底部采出主要含苯酚、双酚 A 和丙酮的贫水馏分, 该贫水馏分一部分循环回到反应区, 另一部分则送入精馏塔, 在精馏塔塔底采出主要含双酚 A 和苯酚的产品馏分。
10. 如权利要求 9 所述的方法, 其特征在于所述脱轻浓缩区中的闪蒸罐的操作压力为 50-800 mmHg(绝压)。
11. 如权利要求 1-5 任一项所述的方法, 其特征在于所述反应区中苯酚与丙酮的摩尔比为 3:1-30:1, 所述反应区的缩合反应温度为 50-130℃, 缩合反应压力为常压至 6kg/cm²(表压)。
12. 如权利要求 1-5 任一项所述的方法, 其特征在于所述结晶纯化区只包括一次结晶。

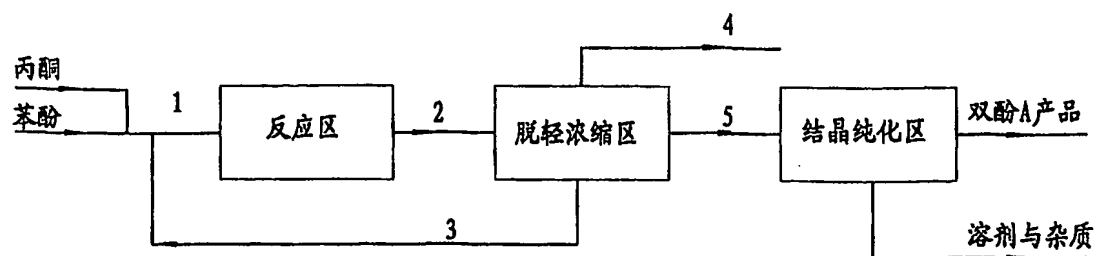


Fig. 1

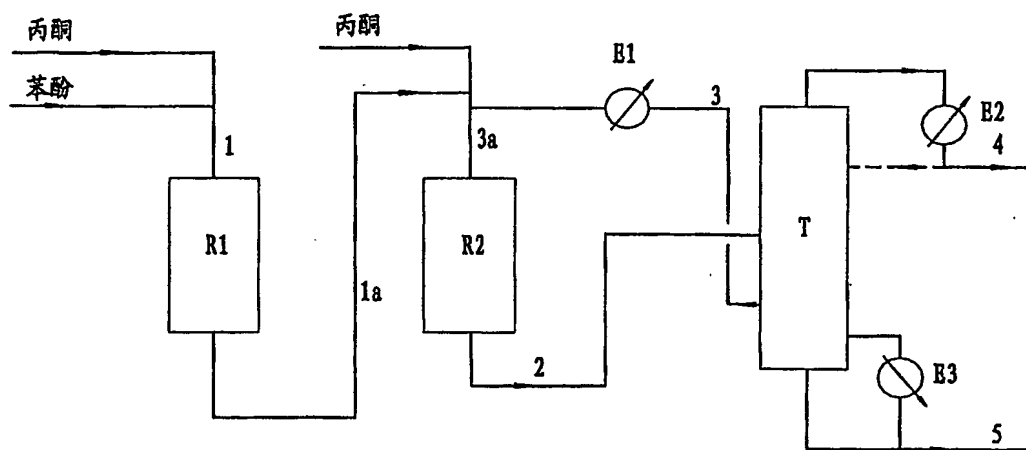


Fig. 2

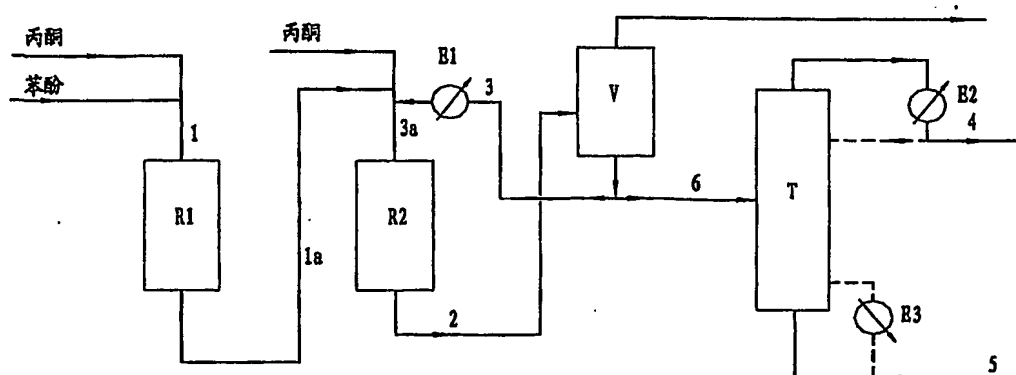


Fig. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2004/001097

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC⁷ C07C39/16 C07C37/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, EPODOC, PAJ, CNPAT, CA

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN1118155 A 6.Mar.1996 (1996-03-6) See the whole documents	1-12
A	US5087767 A 11.Feb.1992(1992-02-11) See the whole documents	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

*. Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
9.11.2004

Date of mailing of the international search report
02 · DEC 2004 09 · 12 · 2004

Name and mailing address of the ISA/CN
6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District,
100088 Beijing, China
Facsimile No. 86-10-62019451

Authorized officer

Telephone No. 86-10-62085605



INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2004/001097

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CN1118155A	6.03.1996	JP3414736 B2	9.06.2003
		WO9419302 A1	1.09.1994
		AU6105594 A	14.09.1994
		EP0683761 A1	29.11.1995
		BR9406247 A	2.01.1996
		JP8509466 T	8.10.1996
		CN1080914 A	19.01.1994
		US5648561 A	17.07.1997
		EP0683761 B1	30.12.1998
		DE69415656 E	11.02.1999
		RU2119906 C1	10.10.1998
		KR221806 B1	15.09.1999
		CA2155860 C	28.05.2002
		EP0442122 A	21.08.1991
US5087767 A	11.02.1992	CA2032950 A	26.06.1991
		JP3291249 A	20.12.1991
		KR9210570 B1	7.12.1992
		CA2032950 C	17.01.1995 EP0442122
		EP0442122 B1	8.03.1995
		DE69017653E	13.04.1995
		ES2068986T T3	1.05.1995
		JP2508999B2	19.06.1996

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2004/001097

A. 主题的分类

IPC⁷ C07C39/16 C07C37/20

按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C07C

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

WPI, EPODOC, PAJ, CNPAT, CA

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN1118155 A 6.3 月 1996 (1996-03-6) 全文	1-12
A	US5087767 A 11.02 月 1992(1992-02-11) 全文	1-12

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。

☐ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

9.11 月 2004

国际检索报告邮寄日期

05.12月 2004 (09.12.2004)

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088

传真号: (86-10)62019451

受权官员 罗玲



电话号码: (86-10) 62085605

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2004/001097

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN1118155A	6.03.1996	JP3414736 B2	9.06.2003
		WO9419302 A1	1.09.1994
		AU6105594 A	14.09.1994
		EP0683761 A1	29.11.1995
		BR9406247 A	2.01.1996
		JP8509466 T	8.10.1996
		CN1080914 A	19.01.1994
		US5648561 A	17.07.1997
		EP0683761 B1	30.12.1998
		DE69415656 E	11.02.1999
		RU2119906 C1	10.10.1998
		KR221806 B1	15.09.1999
		CA2155860 C	28.05.2002
		EP0442122 A	21.08.1991
		CA2032950 A	26.06.1991
		JP3291249 A	20.12.1991
US5087767 A	11.02.1992	KR9210570 B1	7.12.1992
		CA2032950 C	17.01.1995 EP0442122
		EP0442122 B1	8.03.1995
		DE69017653E	13.04.1995
		ES2068986T T3	1.05.1995
		JP2508999B2	19.06.1996

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.